

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-086711

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

C08F 2/40  
C08F 2/44  
C08F 20/10  
C08K 3/10  
C08K 5/19  
H01B 1/06  
H01G 9/025  
H01M 6/18  
H01M 10/40

(21)Application number : 10-263203

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 17.09.1998

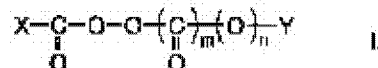
(72)Inventor : TAKEUCHI MASATAKA  
UCHIJIYOU SHIYUUCHI

## (54) THERMALLY POLYMERIZABLE COMPOSITION AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a practicable and thermally polymerizable composition good in hardening properties, and excellent in preservation stability by including a thermally polymerizable compound, an electrolyte salt, a polymerization initiator and a polymerization inhibitor.

SOLUTION: The objective composition comprises (A) at least one kind of a thermally polymerizable compound capable of providing a polymer having a cross-linked and/or side-chain type structure by polymerizing the compound, (B) at least one kind of an electrolyte salt, (C) at least one kind of a polymerization initiator, and (D) at least one kind of a polymerization inhibitor having a vinyl group. The component D is preferably a compound having a structure of formula I [A is an alkylene; Ph is a (substituted) phenyl; and is 0 or 1]. The component C is preferably an organic peroxide of formula II [X is an alkyl or an alkoxy; Y is an alkyl; and (m) and (n) are each 0 or 1], (preferably diacyl peroxides containing no benzene ring).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 4014737

[Date of registration] 21.09.2007

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86711

(P2000-86711A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000. 3. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 2/40		C 0 8 F 2/40	4 J 0 0 2
2/44		2/44	A 4 J 0 1 1
20/10		20/10	4 J 1 0 0
C 0 8 K 3/10		C 0 8 K 3/10	5 G 3 0 1
5/19		5/19	5 H 0 2 4

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-263203

(22) 出願日 平成10年9月17日 (1998. 9. 17)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 武内 正隆

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 内條 秀一

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100081086

弁理士 大家 邦久 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱重合性組成物及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 高イオン伝導性高分子固体電解質、その固体電解質を得るための硬化性、保存安定性に優れた熱重合性組成物、高容量、高電流で作動可能で、高寿命で信頼性に優れた一次電池及び二次電池、及び出力電圧が高く、取出し電流が大きく、加工性が良好で高寿命で信頼性に優れた電気二重層コンデンサの提供。

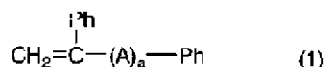
【解決手段】 オキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボン及び／またはカーボネート基からなる部分を分子中に有する（メタ）アクリレートを含む熱重合性化合物、電解質塩、ベンゼン環を持たない有機重合開始剤、分子内にビニル基を有する重合抑制剤を含む熱重合性組成物、前記組成物を熱硬化させて得られる固体電解質、前記固体電解質を用いた一次電池、二次電池及び電気二重層コンデンサ並びにそれらの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合することにより架橋及び／または側鎖形構造を有する高分子となる重合性官能基を有する少なくとも一種の熱重合性化合物、少なくとも一種の電解質塩、少なくとも一種の重合開始剤、及びビニル基を有する少なくとも一種の重合抑制剤を含むことを特徴とする熱重合性組成物。

【請求項2】 重合抑制剤が、下記一般式(1)

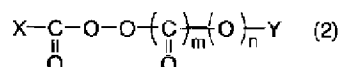
【化1】



〔式中、Aは直鎖状、分岐状、または環状のアルキレン基を表わし、Phは置換基を有してもよいフェニル基を表わし、aは0または1である。2個のPhは同一でも異なってもよい。〕で示される構造を有する化合物である請求項1に記載の熱重合性組成物。

【請求項3】 重合開始剤が下記一般式(2)

【化2】

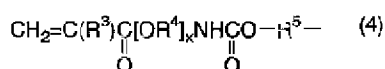
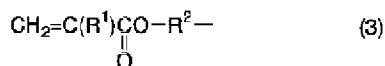


〔式中、Xは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基またはアルコキシ基を表わし、Yは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基を表わし、m及びnはそれぞれ0または1であるが、(m, n) = (0, 1)の組み合わせは除く。〕で示される有機過酸化物である請求項1または2に記載の熱重合性組成物。

【請求項4】 有機過酸化物が、ベンゼン環を含まない、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類及びパーオキシエステル類から選ばれる請求項3に記載の熱重合性組成物。

【請求項5】 熱重合性化合物が下記一般式(3)及び／または一般式(4)

【化3】



〔式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は水素原子またはアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>及びR<sup>5</sup>は、オキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボンまたはカーボネート基を含む2価の基を表わし、R<sup>4</sup>は炭素数10以下の2価の基を表わす。R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。xは0または1～10の整数を示す。但し、同一分子中に複数個の上記一般式(3)または(4)で示される重合性官能基が含まれる場合、それ

ぞれの重合性官能基中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びxは、同一でもよいし異なってもよい。〕で示されるいずれか一つの重合性官能基を有する重合性化合物を含む請求項1乃至4のいずれかの項に記載の熱重合性組成物。

【請求項6】 重合性組成物が、さらに炭酸エステル類、脂肪酸エステル類、エーテル類、ラクトン類、スルホキシド類及びアミド類から選ばれる少なくとも一種の非水有機溶媒を含む請求項1乃至5のいずれかの項に記載の熱重合性組成物。

【請求項7】 非水有機溶媒の含有量が、熱重合性化合物に対して300～1500重量％である請求項6に記載の熱重合性組成物。

【請求項8】 平均粒径が0.005～100μmの無機微粒子を少なくとも一種含む請求項1乃至7のいずれかの項に記載の熱重合性組成物。

【請求項9】 電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩及びプロトン酸から選ばれる少なくとも一種である請求項1乃至8のいずれかの項に記載の熱重合性組成物。

【請求項10】 少なくとも一種の電解質塩が、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、及びLiN(R-SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(式中、Rは炭素数1以上10以下のパーフルオロアルキル基を表わす。)から選択される請求項9に記載の熱重合性組成物。

【請求項11】 請求項1乃至10のいずれかに記載の熱重合性組成物を熱重合することによって得られる高分子固体電解質。

【請求項12】 請求項11に記載の高分子固体電解質、及び電極活物質または分極性材料を含むことを特徴とする電池用または電気二重層コンデンサ用電極。

【請求項13】 請求項11に記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池。

【請求項14】 電池の負極として、リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機化合物、及びリチウムイオンを吸蔵放出できる導電性高分子から選択される少なくとも一つの材料を用いる請求項13に記載の電池。

【請求項15】 電池の正極として、導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物及び炭素材料から選択される少なくとも一つの材料を用いる請求項13に記載の電池。

【請求項16】 請求項11に記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項17】 請求項1乃至10のいずれかに記載の熱重合性組成物の少なくとも一種を電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、加熱して熱重合性組成物を硬化することを特徴とする電池の製造方法。

【請求項18】 請求項1乃至10のいずれかの項に記載の熱重合性組成物の少なくとも一種を電気二重層コン

デンサ構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、加熱して熱重合性組成物を硬化することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高イオン伝導性高分子固体電解質を得るための熱重合性組成物、この熱重合性組成物を重合することによって得られる高分子固体電解質、並びにこの高分子固体電解質を用いた電池及び電気二重層コンデンサ及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アイオニクス分野でのダウンサイジング及び全固体化という流れの中で、従来の電解質溶液に代わる新しいイオン伝導体として、固体電解質を用いた全固体一次電池や二次電池及び電気二重層コンデンサの実用化が望まれている。すなわち、従来の電解質溶液を用いた電池では、電池外部への液漏れあるいは電極物質の溶出などが発生しやすいために長期信頼性に問題がある。最近期待されているフレキシブルなシート状電池においても、電解質溶液を用いた場合には、電池容器内での電解液のかたよりや液枯れによる内部インピーダンスの上昇あるいは内部短絡の問題がある。

【0003】また、近年、比表面積の大きい炭素材料を分極性電極としてその間にイオン伝導性溶液を配置する電気二重層コンデンサが、メモリーバックアップ電源などに多用されるようになってきている。このような電気二重層コンデンサにおいても、現在の電解質溶液では、長期間の使用において、あるいは高電圧が印加された場合に、コンデンサ外部への液漏れ等が発生し易く長期使用や信頼性に問題がある。また、従来の無機系イオン伝導性物質を用いた電気二重層コンデンサは、イオン伝導性物質の分解電圧が低く、出力電圧が低いという問題もある。

【0004】これに対して、高分子固体電解質を用いた電池及び電気二重層コンデンサでは液漏れや電極物質の溶出等の問題はなく、種々の形状に加工でき、封止も簡単である。また、より薄型化することも容易である。さらに、ポリホスファゼン系有機高分子をイオン伝導性物質の主成分とした電気二重層コンデンサでは、無機系イオン伝導性物質に比較して出力電圧が高くなる例が報告されている（例えば、特開平4-25371号公報）。

【0005】しかし、一般的に検討されている高分子固体電解質のイオン伝導度は、室温における値で $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 程度まで改善されたものの、溶液系イオン伝導性物質に比較するとなお2桁以上低い水準にとどまっている。これは、近年注目されているオリゴオキシエチレン鎖を導入した高分子固体電解質についても同様である（例えば、特開平4-211412号公報）。また、 $0^\circ\text{C}$ 以下の低温になると、一般に極端にイオン伝導性が低下するという問題がある。

【0006】また、高分子固体電解質を電池や電気二重層コンデンサに組み込む方法として、高分子固体電解質の溶液を電極等の基質上に塗布延伸し、次いで溶媒を乾燥除去するいわゆるキャスト法が行われてきたが、この手法では加工操作が複雑である上、電極との密着性が十分ではない。そこで、高分子固体電解質の主成分として電解質及び重合可能な化合物を用い、これを液状またはゲル状として電池あるいはコンデンサの構造体内に装入し、しかる後に硬化させて複合を行う硬化法が検討されている。

【0007】このような重合性組成物の硬化法としては、従来、活性光線による硬化法が盛んに研究開発され、特に、経済的に有利である紫外線光重合開始剤を用いた高分子固体電解質が検討されている。しかし、光照射では電池の構成上、正極、負極及び／またはセパレータの各要素と高分子固体電解質用重合性組成物とを同時に複合一体化することが困難である。特に、正極、高分子固体電解質、負極を積層するタイプや捲き回すタイプは、各要素が光透過性でないため一体化が難しい。活性光線の不透過による硬化不良を避けるために、正極、負極の各要素と高分子固体電解質用重合性組成物をそれぞれ複合化し、しかる後に積層等を行うことも考えられるが、活性光線が電極材料により遮蔽され、電極内部の重合性組成物の硬化が不十分となり、電極の深さ方向で重合が不均一に起こるという問題、あるいは機械的強度や電極間ギャップを補償するために使用されるセパレータを介在させた場合にセパレータの裏側まで均一に硬化させることが難しいという問題がある。さらに、重合性組成物が接する雰囲気により酸素障害を受け易く、硬化不良につながるという問題を含んでいた。

【0008】このため、正極、負極及び／またはセパレータの各要素と高分子固体電解質とを硬化と同時に複合一体化でき、電池の内部インピーダンスを小さくすることが構成上可能である熱硬化による方法も提案されている。この方法では、活性光線による光硬化法では困難な、正極、高分子固体電解質、負極を積層するタイプや捲回するタイプにおいて優位性を有する。しかし、熱重合開始剤を用いた高分子固体電解質用重合性組成物においては、開始剤は所望する硬化温度によって決められることが多い。したがって、例えば、電解液中に低沸点溶媒を含有する場合には、その溶媒の揮発による溶液組成変化を避けるためラジカル発生温度が高温の開始剤の使用が制限される。この結果、室温から中温（ $80^\circ\text{C}$ 程度）で硬化させるべく重合促進剤を併用することになるが、これらの重合促進剤やその分解生成物は、高分子固体電解質のイオン伝導性などの電流物性やサイクル寿命など特性の劣化をもたらす。重合促進剤を用いずに加熱のみで硬化させると、硬化速度が熱重合開始剤の熱分解速度に依存するため、低い温度では硬化に至るまでに時間がかかる。重合開始剤量を増やして発生ラジカル量を

増やし効率よい硬化を行うことも一般に行われているが、未反応の開始剤や分解生成物が増えるため、イオン伝導性等の電流特性あるいはサイクル特性等の電気化学的特性に悪影響を及ぼすという問題がある。

【0009】以上、低温、中温での開始効率の高い開始剤、促進剤を用いたり、重合開始剤量を増やしたりする等して熱重合性組成物の硬化性を高めると、逆に熱重合性組成物のゲル化が起こる、または粘度が上がるなど保存安定性に問題が生じてくる。従って、加熱硬化性が良好で保存安定性の優れた高分子固体電解質用重合性組成物が強く望まれていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱重合開始能が高い重合開始剤及び硬化性の良好な重合性化合物を組み合わせ、室温及び低温でのイオン伝導性に優れ、かつ十分な強度を有する高分子固体電解質用の熱重合性組成物の可使用時間を特定の重合抑制剤を用いて長くすることにより、硬化性が良好で保存安定性に優れた、実用性のある熱重合性組成物を提供することを目的とする。

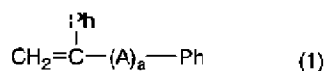
【0011】また、本発明は、上記熱重合性組成物から得られる架橋及び／または側鎖基を有する高分子及び電解質を含む高イオン伝導性で、安定性の良好な高分子固体電解質を提供することを目的とする。

【0012】さらに、本発明は、電池内部に上記高分子固体電解質を用いた、高容量、高電流で作動でき、高寿命で信頼性に優れ、安価に製造できる一次電池及び二次電池を提供することを目的とする。さらにまた、本発明はコンデンサ内部に上記高分子固体電解質を用いた、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性が良好で、高寿命で信頼性に優れ、安価に製造できる電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、下記一般式(1)で示される特定の構造を有する化合物が重合抑制効果を有し、熱重合組成物の保存安定性を改善することを見出した。

【化4】



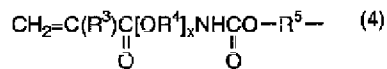
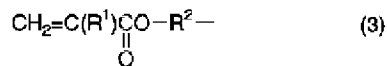
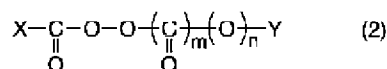
(式中の記号は、後記と同じ意味を表す。)

【0014】さらに、上記化合物を下記一般式(2)で示される特定の有機過酸化物からなる熱重合開始剤と一般式(3)及び(4)で示される特定の構造を有する重合性化合物とを組み合わせることにより、保存安定性が良好で硬化特性の優れた熱重合性組成物が得られること、電極内部または活性光線が届かない材料内部でも高分子固体電解質が製造されること、また得られた高分子固体電解質は電極との密着性が良好であることを確認し

て、本発明を完成するに至った。

【0015】

【化5】



(式中の記号は、後記と同じ意味を表す。)

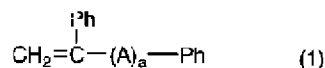
【0016】また、本願出願人が先に提案している、ウレタン(メタ)アクリレート化合物を原料として得られる室温及び低温でのイオン伝導性に優れた高分子固体電解質(特開平9-73907号公報等)を上記の重合性化合物として用いることにより、さらに、室温及び低温でも優れたイオン伝導度が実現されることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち本発明は、以下の熱重合性組成物、この熱重合性組成物を重合することによって得られる高分子固体電解質、並びにこの高分子固体電解質を用いた電池、電気二重層コンデンサ及びそれらの製造方法を提供する。

「1」重合することにより架橋及び／または側鎖形構造を有する高分子となる重合性官能基を有する少なくとも一種の熱重合性化合物、少なくとも一種の電解質塩、少なくとも一種の重合開始剤、及びビニル基を有する少なくとも一種の重合抑制剤を含むことを特徴とする熱重合性組成物。

【0018】「2」重合抑制剤が、下記一般式(1)

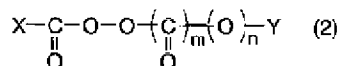
【化6】



「式中、Aは直鎖状、分岐状、または環状のアルキレン基を表わし、Phは置換基を有してもよいフェニル基を表わし、aは0または1である。2個のPhは同一でも異なってもよい。」で示される構造を有する化合物である前記「1」に記載の熱重合性組成物。

【0019】「3」重合開始剤が下記一般式(2)

【化7】



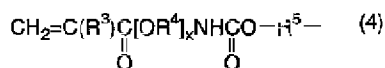
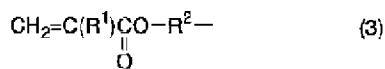
「式中、Xは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基またはアルコキシ基を表わし、Yは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基を表わし、m及びnはそれぞれ0または1であるが、(m, n) = (0, 1)の組み合わせは除く。」で示される有機過酸化物である前記「1」またはは

〔2〕に記載の熱重合性組成物。

【0020】〔4〕有機過酸化物が、ベンゼン環を含まない、ジアシルパーオキシド類、パーオキシジカーボネート類及びパーオキシエステル類から選ばれる前記〔3〕に記載の熱重合性組成物。

〔5〕熱重合性化合物が下記一般式(3)及び/または一般式(4)

【化8】



【0021】〔式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^3$ は水素原子またはアルキル基を表わし、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^5$ は、オキシアリキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボンまたはカーボネート基を含む2価の基を表わし、 $\text{R}^4$ は炭素数10以下の2価の基を表わす。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^5$ はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 $x$ は0または1~10の整数を示す。但し、同一分子中に複数個の上記一般式(3)または(4)で示される重合性官能基が含まれる場合、それぞれの重合性官能基中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $x$ は、同一でもよいし異なってもよい。〕で示されるいずれか一つの重合性官能基を有する重合性化合物を含む前記〔1〕乃至〔4〕のいずれかに記載の熱重合性組成物。

【0022】〔6〕重合性組成物が、さらに炭酸エステル類、脂肪族エステル類、エーテル類、ラクトン類、スルホキシド類及びアミド類から選ばれる少なくとも一種の非水有機溶媒を含む前記〔1〕乃至〔5〕のいずれかに記載の熱重合性組成物。

【0023】〔7〕非水有機溶媒の含有量が、熱重合性化合物に対して300~1500重量%である前記〔6〕に記載の熱重合性組成物。

〔8〕平均粒径が0.005~1000 $\mu\text{m}$ の無機微粒子を少なくとも一種含む前記〔1〕乃至〔7〕のいずれかに記載の熱重合性組成物。

【0024】〔9〕電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩及びプロトン酸から選ばれる少なくとも一種である前記

〔1〕乃至〔8〕のいずれかに記載の熱重合性組成物。

【0025】〔10〕少なくとも一種の電解質塩が、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、及び $\text{LiN}(\text{R}-\text{SO}_2)_2$  (式中、 $\text{R}$ は炭素数1以上10以下のパーフルオロアルキル基を表わす。)から選択される前記〔9〕に記載の熱重合性組成物。

〔11〕前記〔1〕乃至〔10〕のいずれかに記載の熱重合性組成物を熱重合することによって得られる高分子固体電解質。

〔12〕前記〔11〕に記載の高分子固体電解質、及び電極活物質または分極性材料を含むことを特徴とする電池用または電気二重層コンデンサ用電極。

〔13〕前記〔11〕に記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池。

【0026】〔14〕電池の負極として、リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機化合物、及びリチウムイオンを吸蔵放出できる導電性高分子から選択される少なくとも一つの材料を用いる前記〔13〕に記載の電池。

〔15〕電池の正極として、導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物及び炭素材料から選択される少なくとも一つの材料を用いる前記〔13〕に記載の電池。

〔16〕前記〔11〕に記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【0027】〔17〕前記〔1〕乃至〔10〕のいずれかに記載の熱重合性組成物の少なくとも一種を電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、加熱して熱重合性組成物を硬化することを特徴とする電池の製造方法。

〔18〕前記〔1〕乃至〔10〕のいずれかの項に記載の熱重合性組成物の少なくとも一種を電気二重層コンデンサ構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置した後、加熱して熱重合性組成物を硬化することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【0028】

【発明の実施の態様】

〔1〕熱重合性組成物

本発明の熱重合性組成物は、基本的には、(a)熱重合性化合物、(b)重合開始剤、(c)重合抑制剤及び(d)電解質塩を各々少なくとも一種含む。さらに(e)非水有機溶媒、(f)無機微粒子を含んでもよい。本発明の熱重合性組成物は、特に保存安定性改善のために添加する特定の重合抑制剤(c)に特徴を有する。

【0029】また好ましくは、重合開始能が良好な特定の重合開始剤(b)を(c)と組み合わせることにより硬化性が良好で保存安定性の優れた熱重合性組成物を得ることができる。すなわち、一般式(2)で示される重合開始剤(b)は重合開始能が良好であり、非常に少量であっても効率的に反応が進行し、室温から中温でも熱重合性組成物の硬化が可能で、残存二重結合が非常に少なく、硬化特性の良好な熱重合性組成物が得られる。

【0030】しかしながら、一般式(2)で示される重合開始剤(b)を用いることにより、熱重合性組成物の保存安定性が劣り、熱重合性組成物の偶発的な硬化が起こりやすいという問題を生じる。これに一般式(1)で示される特定の重合抑制剤を添加すると、保存安定性が特異的に改善される。一般式(1)で示される本重合抑制剤はスチレン骨格の二重結合を有する化合物であり、熱

重合性組成物の保存中に重合開始剤の分解等により徐々に発生する成長ラジカル種をその二重結合に付加させる機能を有する。このラジカルが付加した重合抑制剤は長時間安定であるため、熱重合性組成物の偶発的な重合を防ぐことができる。

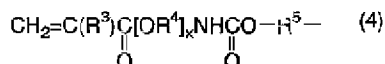
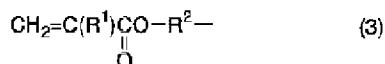
【0031】また、熱重合性化合物(a)として、一般式(3)及び/または(4)で示される重合性官能基を有する特定の化合物を使用すると熱重合性組成物の硬化特性がさらに増すので好ましい。この特定の熱重合性化合物(a)を用いることにより得られる硬化物は電流特性やサイクル特性に優れ、電気化学的に安定な高分子固体電解質を形成する。さらに驚くべきことに、非水有機溶媒を含む組成物においては、有機溶媒が重合性化合物の300重量%を超える場合でも硬化性が良く、得られる高分子固体電解質は高イオン伝導性で成膜性に優れ、膜強度や電気化学的特性が良好である。以下、本発明の熱重合性組成物の各構成成分について詳述する。

【0032】(a)熱重合性化合物

(i)熱重合性化合物の構造

本発明で用いる熱重合性化合物(a)は特に限定されないが、以下の一般式(3)及び/または一般式(4)

【化9】



【0033】[式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^3$ は水素原子またはアルキル基を表わし、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^5$ は、オキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボンまたはカーボネート基を含む2価の基を表わし、 $\text{R}^4$ は炭素数10以下の2価の基を表わす。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 $x$ は0または1~10の整数を示す。但し、同一分子中に複数個の上記一般式(3)または(4)で示される重合性官能基が含まれる場合、それぞれの重合性官能基中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $x$ は、同一でもよいし異なってもよい。]で示されるいずれか一つの官能基を有する重合性化合物が好ましい。

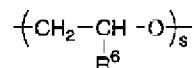
【0034】一般式(3)及び/または(4)で示されるいずれか一つの官能基を有する重合性化合物は、(メタ)アクリレート構造とオキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボン及び/またはカーボネート基を含む部分とからなる。(メタ)アクリレート構造は、重合反応により架橋または主鎖を形成する。オキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボン、カーボネート基を含む部分は重合後、架橋及び/または側鎖形構造を形成する。この側鎖構造等においてヘテロ原子が電解質塩のイオン化を促進させ固体電解質

のイオン伝導性を向上させるとともに、ラジカル重合による硬化性をも促進させる。この結果、少ない熱重合開始剤添加量においても残存2重結合が非常に少なく、硬化が完全に進むことが見出された。

【0035】特に一般式(4)の構造の重合性官能基を含むことが好ましい。熱重合性化合物が一般式(4)の重合性官能基を有する場合、化合物を重合して得られる高分子はウレタン基を含んでおり、誘電率が高くなり、高分子固体電解質とした場合のイオン伝導度が高くなるという好ましい特徴をもたらす。さらに、一般式(4)の構造を含む熱重合性化合物は重合性が良好で、薄膜にしたときの膜強度も大きく電解液の包含量が多くなり好ましい。

【0036】一般式(3)の $\text{R}^2$ あるいは一般式(4)の $\text{R}^5$ に含まれるオキシアルキレンは特に制限されないが、好ましくは次式

【化10】

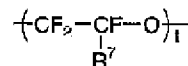


で示される構造を含むオキシアルキレン鎖である。上記式中、 $\text{R}^6$ は水素原子または炭素数10以下のアルキル側鎖である。アルキル側鎖としては好ましくはメチル基である。繰返し数 $s$ は1~1000、好ましくは1~50の範囲の整数である。もっとも、 $\text{R}^6$ は各繰返し単位ごとに異なっても良い。

【0037】一般式(3)の $\text{R}^2$ あるいは一般式(4)の $\text{R}^5$ に含まれるフルオロカーボンは特に制限されないが、好ましくは炭素数20以下のアルキレン鎖において炭素に結合する水素がフッ素で置換されたものである。炭素鎖の骨格は直鎖状、分岐状、環状のいずれの構造を有するものでもよい。

【0038】一般式(3)の $\text{R}^2$ あるいは一般式(4)の $\text{R}^5$ に含まれるオキシフルオロカーボンは特に制限されないが、好ましくは次式

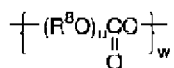
【化11】



で示される構造を含むオキシフルオロカーボン鎖である。式中、 $\text{R}^7$ はフッ素原子、または炭素数10以下のフルオロカーボン側鎖である。フルオロカーボン側鎖としては、好ましくはペルフルオロメチル基である。繰返し数 $t$ は1~1000、好ましくは1~50の範囲の整数である。もっとも、 $\text{R}^7$ は各繰返し単位ごとに異なっても良い。

【0039】一般式(3)の $\text{R}^2$ あるいは一般式(4)の $\text{R}^5$ に含まれるカーボネート基は特に制限されないが、好ましくは次式

【化12】



で示されるポリまたはオリゴカーボネート鎖である。式中、 $R^8$ は炭素数が1～10の鎖状、分岐状及び／または環状の、ヘテロ原子を含んでもよい2価の基を表わし、 $u$ は1～10の整数であり、 $w$ は2～1000の整数である。

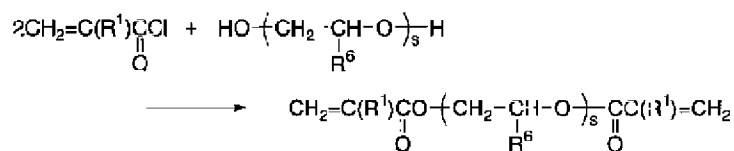
【0040】上記一般式で $u$ が10を超えると、高分子化合物中のカーボネート基が少なくなり、誘電率が低下し、電解質塩が解離しにくくなるので好ましくない。好ましい $u$ は1～5である。

【0041】上記一般式で $R^8$ の炭素数が多すぎると、高分子化合物中のカーボネート基が少なくなり、誘電率が低下し、電解質塩が解離しにくくなり好ましくない。また、高分子化合物の疎水性が増加し、各種極性溶媒との相溶性が低下し、好ましくない。好ましい $R^8$ の炭素数は1～6であり、更に好ましくは1～4である。繰返し数 $w$ は2～1000の範囲であり、3～1000の範囲が好ましく、5～50が特に好ましい。

【0042】なお、一般式(3)の $R^2$ あるいは一般式(4)の $R^5$ の残りの部分は、上記いずれの場合においても、直鎖状、分岐状もしくは環状のいずれの構造を含んでもよく、発明の目的に反しない限りにおいてヘテロ原子を含んでもよい。

【0043】また、一般式(4)の $R^4$ は、好ましくは

【化13】  $(CH_2)_p$ 、 $(CH(CH_3))_q$   
である。式中、 $p$ 及び $q$ はそれぞれ0または1～5の整数である。但し $p=q=0$ のときは $x=0$ である。【0



(式中、 $R^1$ 、 $R^6$ 及び $s$ は前記と同じ意味を表わす。)

【0047】一般式(3)の官能基を3個以上有する場合も同様であり、酸塩化物をグリセリン等のトリオール、ペンタエリスリトール等のテトラオール、 $\alpha$ -D-グルコピラノースにアルキレンオキシサイドを付加重合させたペンタオール、マンニットにアルキレンオキシサイドを付加重合させたヘキサオール等とそれぞれ3:1、4:1、5:1、6:1で反応させることにより、一般式(1)の官能基をそれぞれ1分子中に3個、4個、5個または6個有する重合性化合物が得られる。

【0048】 $R^2$ がオキシフルオロカーボン有する化合物の製造方法も、水酸基を有する化合物の炭素骨格に結合した水素がフッ素に置換されているオキシフルオロカーボンを用いる点を除いて上記と同様である。

【0049】具体的方法として1つのエチレン性不飽和基を有する化合物、すなわち一般式(1)で示されるユニットを1つ有する化合物は、例えば、上述の酸塩化物

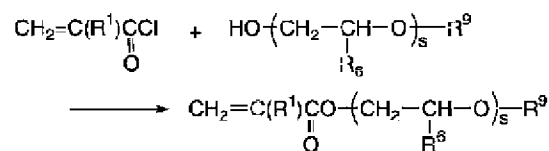
$R^4]_x$ において $x$ が2以上の場合、 $-CH_2-$ と $-CH(CH_3)-$ はそれぞれが連続せずに不規則に配列してもよい。

【0044】(ii)熱重合性化合物の製造方法

一般式(3)で示される官能基を有する化合物を合成する方法に特に限定はないが、例えば $R^2$ がオキシアルキレン基の場合は、酸塩化物と末端にヒドロキシル基を有するオリゴオキシアルキレンオールとを反応させることにより容易に得られる。

【0045】例えば、一般式(3)で示される官能基を1つ有する化合物は、酸塩化物とモノアルキルオリゴアルキレングリコールとを以下の反応式に従って、1:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。

【化14】



(式中、 $R^1$ は一般式(3)と同じ意味を表わし、 $R^6$ 及び $s$ は前記と同じ意味を表わす、 $R^9$ は酸塩化物と反応しない基、例えばアルキル基である。)

【0046】同様に、一般式(3)で示される官能基を2つ有する化合物は、酸塩化物とオリゴアルキレングリコールとを以下の反応式に従って、2:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。

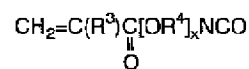
【化15】

と2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノールのようなモノオールとを1:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。

【0050】また、2つのエチレン性不飽和基を有する化合物、すなわち一般式(3)で示されるユニットを2つ有する化合物は、例えば、酸塩化物と2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオールのようなジオールとを2:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。一般式(3)で示されるユニットを3つ以上有する化合物についても同様である。

【0051】本発明の高分子固体電解質に用いられるオキシアルキレン基を有し、一般式(4)で示される官能基を有する化合物を合成する方法に特に限定はないが、例えば、上記の酸塩化物の代わりに、

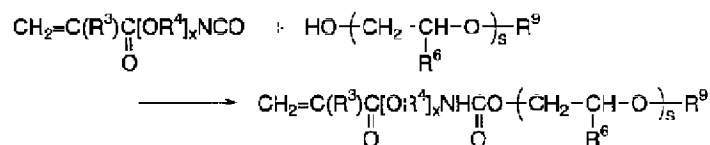
【化16】





(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $x$ は一般式(4)と同じ意味を表わす。)で示されるイソシアネート化合物と末端にヒドロキシル基を有するオリゴオキシアルキレンオールとを反応させることにより容易に得ることができる。

【0052】具体的方法として一般式(4)で示される官能基を1つ有する化合物は、例えば、メタクリロイルイソシアネート系化合物(以下、MI類と略記する。)



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $x$ 及び $s$ は前記と同じ意味を表わす。)

【0054】また、一般式(4)で示される官能基を2つ以上有する化合物についても上記と同様に合成することができる。例えば、MI類あるいはAI類とオリゴアルキレングリコールとを2:1のモル比で反応させることにより一般式(4)で示される官能基を2つ有する化合物が得られ、MI類及び/またはAI類と、グリセリン等の3価アルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたトリオールとを3:1のモル比で反応させることにより一般式(4)で示される官能基を3つ有する化合物が得られ、MI類及び/またはAI類と、ペンタエリスリトール等の4価アルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたテトラオールとを4:1のモル比で反応させることにより一般式(4)で示される官能基を4つ有する化合物が得られ、MI類及び/またはAI類と、 $\alpha$ -D-グルコピラノースにアルキレンオキシドを付加重合させたペンタオールとを5:1のモル比で反

あるいはアクリロイルイソシアネート系化合物(以下、AI類と略記する。)とモノアルキルオリゴアルキレングリコール等とを、以下の反応式に従って1:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。

【0053】

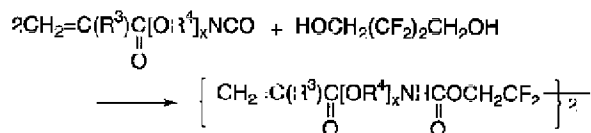
【化17】

応させることにより一般式(4)で示される官能基を5つ有する化合物が得られ、MI類及び/またはAI類と、マンニットにアルキレンオキシドを付加重合させたヘキサオールとを6:1のモル比で反応させることにより一般式(4)で示される官能基を6つ有する化合物が得られる。

【0055】オキシアルキレンに代えてフルオロカーボンまたはオキシフルオロカーボンを導入したい場合には、上記の2価乃至多価アルコールにおいて水素をフッ素で置換したものを用いればよい。例えば、MI類あるいはAI類と2,2,3,3-テトラフルオロ-1,4-ブタンジオールのようなジオールとを以下の反応式に従って、2:1のモル比で反応させることにより、一般式(4)で示される官能基を分子中に2個含み、これらがペルフルオロカーボンを介して結合した熱重合性化合物が得られる。

【0056】

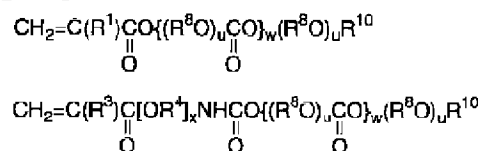
【化18】



【0057】一般式(4)で示されるユニットを3つ以上有する化合物についても同様である。

【0058】 $R^2$ あるいは $R^5$ がカーボネート基を有する基である具体的な重合性化合物としては、例えば以下の一般式で示される化合物が挙げられる。

【化19】

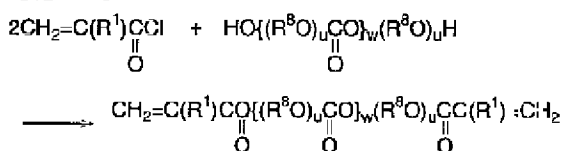


[式中、 $R^{10}$ は炭素数1~20の鎖状、分岐状及び/または環状の、ヘテロ原子を含んでいてもよい基を表わし、その他の記号は前記と同じ意味を表わす。]

【0059】一般式(3)において、 $R^2$ がカーボネー

ト基を有する基を表わす重合性化合物を合成する方法に特に制限はないが、例えば、酸クロライドと末端にヒドロキシル基を有するポリまたはオリゴカーボネートオールとを以下の工程で反応させることにより容易に得られる。

【化20】

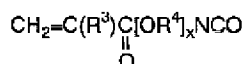


[式中、 $R^1$ 、 $R^8$ 、 $u$ 及び $w$ は前記と同じ意味を表わす。]

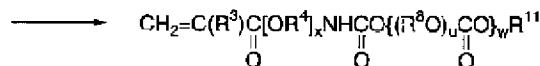
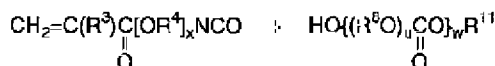
【0060】一般式(4)において、 $R^3$ がカーボネート基を有する基を表わす重合性化合物を合成する方法に

特に制限はないが、例えば

【化21】

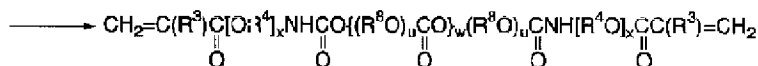
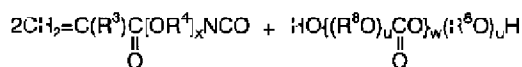


で示されるイソシアネート化合物と末端にヒドロキシル基を有するポリまたはオリゴカーボネートオールとを反応させることにより容易に得ることができる。



(式中、 $\text{R}^{11}$ は炭素数1～10の有機基を表わし、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^8$ 、 $u$ 、 $w$ 及び $x$ は前記と同じ意味を表わす。)

【0063】また、一般式(4)で示される官能基を二つ有する化合物は、例えば、MI類あるいはAI類とポ



(式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^8$ 、 $u$ 、 $w$ 及び $x$ は前記と同じ意味を表わす。)

【0064】また一般式(2)で示される官能基を三つ有する化合物は、例えば、MI類あるいはAI類とポリまたはオリゴカーボネートトリオールとを3:1のモル比で反応させることにより容易に得られる。

【0065】(iii)熱重合性化合物の使用形態

本発明で用いる熱重合性化合物は、後述する重合開始剤の存在下、加熱により重合して高分子固体電解質を形成する。一般式(3)及び/または(4)で示される重合性官能基を有する化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また前記一般式(3)及び/または(4)で示される重合性官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種と他の重合性化合物とを組み合わせ用いてもよい。

【0066】ここで、一般式(3)または(4)で示される官能基を1つしか有さない化合物を重合してできる高分子は、架橋構造を有しておらず膜強度不足のため、薄膜にすると短絡する場合がある。したがって、一般式(3)及び/または(4)で示される官能基を2つ以上有する重合性化合物と共重合し、架橋させるか、一般式(3)及び/または(4)で示される官能基を2つ以上有する重合性化合物から得られる高分子と併用することが好ましい。これら高分子を薄膜として使用する場合、その強度を考慮して、1分子中に含まれる一般式(3)または(4)で示される官能基の数は、3つ以上がより

【0061】具体的方法として、一般式(2)で示される官能基を一つ有する化合物は、例えば、前記MI類あるいはAI類とモノアルキルポリまたはオリゴカーボネートオールとを、以下の反応の様に1:1のモル比で反応させることにより容易に得ることができる。

【0062】

【化22】

りまたはオリゴカーボネートジオールとを以下のように2:1のモル比で反応させることにより容易に得られる。

【化23】

好ましい。

【0067】前記一般式(3)及び/または(4)で示される重合性官能基を有する重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物としては、特に制限はない。例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、各種ウレタンアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系化合物、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等のN-ビニルアミド系化合物、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルを挙げることができる。これらの中で好ましいのは、(メタ)アクリル酸エステル、ウレタン(メタ)アクリレートであり、ウレタン(メタ)アクリレートが重合性という観点で特に好ましい。

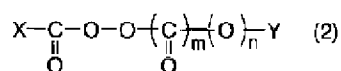
【0068】(b)熱重合開始剤

熱重合開始剤は、熱によってホモリシスを起こしラジカルを発生させる系と、2つの物質間で1電子移動反応を起こしてラジカルを発生させる2元系とに大きく分類される。前者として、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物やアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物などが、

後者としてレドックス開始剤があげられる。

【0069】本発明においては、一般式(2)

【化24】



〔式中、Xは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基またはアルコキシ基を表わし、Yは直鎖状、分岐状または環状の置換基を有してもよいアルキル基を表わし、m及びnはそれぞれ0または1であるが、(m, n) = (0, 1)の組み合わせは除く。〕で示される有機過酸化物を用いることが好ましい。

【0070】アゾ化合物、例えば、アゾビスジフェニルメタン、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等は、ラジカル発生に伴ってガスが発生し、電極上及び/または電極内部に固体電解質を複合する場合、このガスによって集電体からの電極材剥離や電極膨張など電池形状の変化や、電流特性や界面抵抗の増大やサイクル特性の劣化など電気化学的特性に悪影響を及ぼす問題があるので好ましくない。

【0071】また、ベンゼン環を有する過酸化物、例えば、ベンズインイソブチルエーテル等のベンズイン系化合物、ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチル等のベンゾフェノン系化合物等は、その加熱分解生成物がフェニル基を含むため電気化学的安定性に問題があり、電池としてのサイクル特性劣化が早いこと、また一般にその活性酸素量が半減する温度が高く、電解質や溶剤及び高分子の劣化や分解、溶剤の揮発などが起こりやすく、電気化学的特性や製造工程上の問題が起こりやすいので好ましくない。

【0072】これに対し、上記一般式(2)で示される重合開始剤は、重合開始能が良好であり、非常に少量であっても効率的に反応が進行し、室温から中温でも熱重合性組成物の硬化が可能で、残存二重結合が非常に少ない、高分子固体電解質を得る目的に適した硬化特性の良好な熱重合性組成物が得られる。また、本重合開始剤を用いた熱重合性組成物は硬化時のガス発生が少なく、また硬化後の生成物が電気化学的に安定であり、従ってこの熱重合性組成物から得られる高分子固体電解質は電流特性の低下やサイクル特性の劣化など電気化学的問題が生じず、またガス発生に伴う集電体からの電極剥離や電極からの高分子固体電解質剥離など内部インピーダンスの上昇をもたらさないことが確認された。

【0073】一般式(2)で示される重合開始剤としての有機過酸化物とは、ジアシルパーオキシサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステルであり、具体的には、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、ステアロイルパー

オキシサイド、オクタノイルパーオキシサイド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカネート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ヘキシルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシビバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが例示される。

【0074】これら有機過酸化物は、単独または任意の組み合わせで本発明に使用することができ、2種以上組み合わせる使っても差し支えない。

【0075】重合性化合物及び/または重合性組成物の硬化を所望する場合には、その高分子固体電解質の熱安定性の問題や電極など各種構成材と複合における密着性の問題から、室温から中温での硬化が望ましい。室温から中温での硬化を所望する場合には、開始剤と還元性の促進剤を併用するか、あるいは開始剤を熱のみで分解させることが可能であるが、促進剤を併用して活性を示すものよりは、室温において単独で開裂を起こし、あるいは加熱されて初めて分解して遊離ラジカルを発生し活性を示すものが好ましい。熱のみで硬化させる場合は、その開始剤の熱分解速度を最適に選択すれば良く、これら開始剤を組み合わせることも好ましい。

【0076】本発明の重合性組成物中には、下記式で定義される活性酸素量、すなわち有機過酸化物の構造中にある活性酸素(-O-)の原子量をその有機過酸化物の分子量で除した値に重合性組成物中に占める有機過酸化物の重量%を掛けた値が、1 ppmから1000 ppm、特に10から500 ppm存在することが好ましい。

【0077】

【数1】活性酸素量(重量%) = (有機過酸化物の量/重合性組成物の量) × (16 × 過酸化結合の数/有機過酸化物分子量)

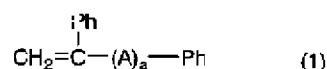
【0078】活性酸素量が過少であると反応が十分に進行しない。活性酸素量が過剰であると、開始剤によるターミネートが多く、低分子量化し易く膜の強度不足の問題を生じ、電流特性やサイクル特性の劣化など電気化学的特性に悪影響を及ぼす。

【0079】(c) 重合抑制剤

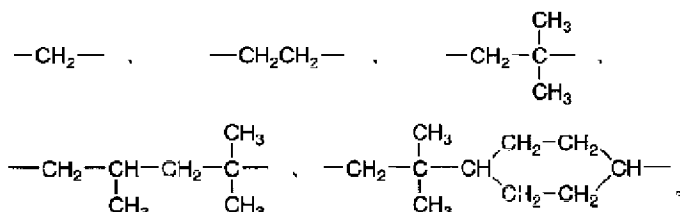
本発明の熱重合性組成物に用いる重合抑制剤は分子内に

ビニル基を含む下記一般式(1)で示される構造を有する化合物である。

【化25】



【0080】式中、Aは直鎖状、分岐状、または環状の

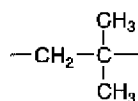


一般式(1)において、フェニル基の置換基としては、メチル基やエチル基などのアルキル基が挙げられ、置換基を有するフェニル基としては、例えば3-メチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基などが挙げられる。

【0081】本発明で使用する重合抑制剤は、熱重合性組成物の重合開始時に以下の機能を発現することを目的としている。まず、重合開始時に熱重合開始剤の分解等により発生したラジカルを本重合抑制剤のビニル基に付加させて成長反応を一時的に停止させ安定化させる。ついで加熱により二重結合に付加したラジカルを熱重合性組成物中の他の重合性化合物の二重結合に移動させることによりラジカル成長反応を再開させ、重合を進める。

【0082】このような機能を有する化合物の具体例としては一般式(1)においてAが

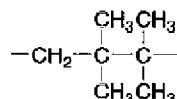
【化27】



で、aが1の化合物、

【0083】Aが

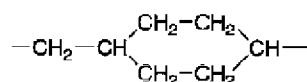
【化28】



で、aが1の化合物、

【0084】Aが

【化29】

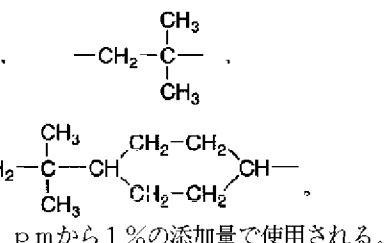


で、aが1の化合物等が挙げられる。

【0085】これら重合抑制剤の添加量は熱重合性組成物中の他の成分(重合開始剤、重合性化合物、有機溶剤等)の種類や組成によって異なるが、一般的には10p

アルキレン基を表わし、Phは置換基を有してもよいフェニル基を表わし、aは0または1である。一般式(1)において、Aが表わす直鎖状、分岐状、及び環状のアルキレン基としては、例えば下記式で示される基が挙げられる。

【化26】



pmから1%の添加量で使用される。

【0086】(d)電解質塩

本発明で用いる電解質塩の種類は特に限定されるものではなく、キャリアーとしたいイオンを含んだ電解質を用いればよいが、高分子固体電解質中での解離定数が高いことが望ましく、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ などのトリフルオロメタンスルホン酸のアルカリ金属塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ などのパーフルオロアルカンスルホン酸イミドのアルカリ金属塩、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{KPF}_6$ などのヘキサフルオロリン酸のアルカリ金属塩、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ などの過塩素酸アルカリ金属塩、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ などのテトラフルオロ硼酸塩、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{KI}$ などのアルカリ金属塩などが例示される。アンモニウム塩としては過塩素酸テトラエチルアンモニウムなどの過塩素酸の四級アンモニウム塩、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ などのテトラフルオロ硼酸の四級アンモニウム塩、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ などの四級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{P} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P} \cdot \text{BF}_4$ などの4級ホスホニウム塩などが例示される。これら電解質の中では、有機溶媒中での溶解性、イオン伝導度から、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、パーフルオロアルカンスルホン酸イミドのアルカリ金属塩や四級アンモニウム塩が好ましい。

【0087】本発明の熱重合性組成物を硬化することにより得られる高分子固体電解質中の高分子成分と電解質塩の複合比は、高分子の重量に対し、電解質塩0.1~50重量%が好ましく、1~30重量%が特に好ましい。電解質塩が50重量%以上の比率で存在すると、イオンの移動が大きく阻害され、0.1重量%以下の比率では、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。

【0088】(e)非水有機溶媒

本発明の高分子固体電解質中に溶媒として非水有機溶媒が含有されていると、高分子固体電解質のイオン伝導度がさらに向上するので好ましい。使用できる非水有機溶媒としては、本発明の高分子固体電解質を得るため熱重

合性組成物に用いる熱重合性化合物(a)との相溶性が良好で、誘電率が大きく本発明の熱重合性組成物に用いる電解質塩(d)の溶解性が高く、沸点が70℃以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。

【0089】そのような溶媒としては、トリエチレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、炭酸ビニレン等の炭酸エステル類、プロピオン酸メチルや蟻酸メチル等の脂肪族エステル類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、スルホラン等の硫黄化合物、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、リン酸エステル類等が挙げられる。この中で、炭酸エステル類、脂肪族エステル類、エーテル類が好ましく、カーボネート類が特に好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上混合した混合溶媒として用いても良い。

【0090】非水有機溶媒の含有量は、多いほどその高分子固体電解質のイオン伝導度が向上する。このため、一般的にはその含有量を増やすことが望ましいが、反面、含有量が過剰であると、硬化性や成膜性、膜の機械強度等が損なわれる。本発明の好ましい形態である一般式(3)及び/または(4)で示される重合性官能基を含む重合性化合物と一般式(2)で示される有機過酸化物を組み合わせた重合性組成物は、有機溶媒含有量を高めても硬化性が良く成膜性や膜機械強度に優れる特徴を有するので、高分子固体電解質に用いる重合性化合物重量の200重量%以上を含有させることが可能である。特に300重量%以上がイオン伝導度など電流特性の点から好ましい。

【0091】(f)無機微粒子

以上、本発明の熱重合性組成物により製造される高分子固体電解質の構成成分を列挙したが、本発明の目的を損なわない限り、他の成分を添加することも可能である。

【0092】例えば、各種無機微粒子を添加した複合電解質としても使用でき、そうすることにより強度、膜厚均一性が改善するばかりでなく、無機微粒子と高分子間に微細な空孔が生じることになり、特に溶媒を添加した場合には空孔内にフリーの電解液が複合電解質内に分散することになり、強度改善効果を損ねることなく、逆にイオン伝導度、移動度を増加させることもできる。また、無機微粒子を添加することにより、重合性組成物の粘度が上昇し、高分子と溶媒の相溶性が不十分な場合にもその分離を抑える効果が現われる。

【0093】使用する無機微粒子としては非電子伝導性、電気化学的に安定なものが選ばれる。またイオン伝導性で有ればさらに好ましい。具体的には $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -

アルミナ、シリカ等のイオン伝導性または非電導性セラミックス製微粒子が挙げられる。

【0094】複合高分子電解質の強度の改善、電解液保液量増加の観点から、無機微粒子は一次粒子が凝集した二次粒子構造をもつものが好ましい。このような構造を持つ無機微粒子の具体例としてはアエロジル(日本アエロジル(株)製)のようなシリカ超微粒子、アルミナ超微粒子が挙げられ、安定性、複合効率からアルミナ超微粒子が特に好ましい。

【0095】電解質中の電解質含有液の保有量を多くし、イオン伝導性、移動度を増加させるという目的では、フィラーの比表面積はできるだけ大きいことが好ましく、BET法で $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましい。このような無機微粒子のサイズとしては、重合性組成物と混合できれば特に限定はないが、平均粒径として $0.01\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が特に好ましい。また、形状としては球形、卵形、立方体状、直方体状、円筒ないし棒状等の種々の形状のものをを用いることができる。

【0096】無機微粒子の添加量は多すぎると複合電解質の強度やイオン伝導性を低下させたり、成膜しづらくなるという問題を生じる。従って添加量としては、複合電解質に対して50重量%以下が好ましく、0.1から30重量%の範囲が特に好ましい。

【0097】(g)配合順序

本発明の熱重合性組成物を作製するに際して、熱重合開始剤等の添加順序は、特に限定されないが、好ましい例として、以下の方法を挙げることができる。一般式

(1)で示される重合抑制剤(c)は、全てまたはその一部を重合性化合物、溶剤、電解液またはこれらから調製した重合性組成物の何れにも添加できるが、溶解性の面から溶剤、電解液または重合性組成物に添加することが好ましい。一般式(2)で示される熱重合開始剤(b)も重合性化合物、溶剤、電解液またはこれらから調製した重合性組成物のいずれにも添加できるが、保存安定性の面及び溶解性の面から全てを混合した最後の重合性組成物に添加することが好ましい。

【0098】[2]高分子固体電解質及びその製造方法(熱重合性組成物の重合)

上記の熱重合性組成物を加熱することにより高分子固体電解質が得られる。熱重合性組成物の好ましい硬化条件としては、所望する成形温度、重合性化合物の種類や硬化性、溶剤の沸点などに応じて熱重合開始剤を選択し、その開始剤の活性酸素量が一定時間で半分になるのに要する温度(半減期温度)を参考に決めることが出来る。熱重合開始剤の半減期と活性化エネルギーを目安に硬化温度と硬化速度を決めれば良く、例えば10時間半減期に要する温度で表わせば、室温から100℃以下であり、特に40℃以上70℃以下が好ましい。

【0099】また、活性酸素量や活性化エネルギー及び

半減期のそれぞれ異なる熱重合開始剤を任意に2種類以上組み合わせて使っても差し支えなく、本発明の目的には、これら指標をもとに、高分子固体電解質としての硬化反応に最も適合する開始剤、硬化条件を選ぶことが好ましい。

【0100】例えば、一般式(1)で示される重合抑制剤と一般式(2)で示される熱重合開始剤を、一般式(4)のウレタン結合を有し、オキシアルキレン基を含有する(メタ)アクリレートモノマー及び電解質塩からなる高分子固体電解質(特開平6-187822号)用熱重合性組成物と組み合わせたところ、60℃、60分加熱で硬化し、この硬化後のイオン伝導度は、溶媒未添加でも $10^{-4} \text{ S/cm}$ (室温)と高く、さらに溶媒を添加すると、室温またはそれより低温であっても $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上に改善されることが見出された。しかも、電池や電気二重層コンデンサのような素子に應用する場合、予め素子内に導入した熱重合性組成物を素子封止後に加熱硬化させることにより、素子の全固体化が簡便に実現できる。

【0101】なお、本発明の高分子固体電解質は、例えば各種多孔性高分子フィルムと複合して複合電解質として使用し、強度改善、膜厚均一性や電極間の短絡防止を行うことも可能である。但し、使用する高分子の種類、フィルム形状、複合割合によっては電解液吸液後のセパレータとしてのイオン伝導度の低下や安定性の悪化を招くので、適したものを選ぶ必要がある。使用するフィルムとしてはポリプロピレン不織布やポリエチレン製ネットのような網状ポリオレフィンシート等が用いられ、セパレーターとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどの織布、不織布、ガラス繊維、セラミックス繊維などの不織布、高分子固体電解質膜あるいはこれらの複合体が用いられる。高分子固体電解質膜またはその複合体をセパレーターに用いると本発明の高分子固体電解質との接着性、密着性が良いので特に好ましい。本発明の高分子固体電解質の使用態様に関して、以下電池及び電気二重層コン

【0102】デンサに関連してより具体的に説明する。

〔3〕電池及びその製造方法

本発明の電池として、薄膜電池の一例の概略断面図を図1に示す。図中、1は正極、2は高分子固体電解質、3は負極、4a、4bは集電体、5a、5bは絶縁性樹脂封止剤である。

【0103】本発明の電池の構成において、正極1に金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質(正極活物質)を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られる。このような電極活物質の中では、充填密度が高く体積容量密度が高くなるという点で、酸化コバルト、酸化マンガ

ン、酸化ナジウム等の金属硫化物が好ましく、特に酸化マンガ

【0104】この場合の金属酸化物や金属硫化物を製造する方法は特に限定されず、例えば「電気化学」第22巻、第574頁(1954年)に記載されているような、一般的な電解法や加熱法によって製造される。また、これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ や $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 等の形でLi元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入(複合)した状態で用いるのが好ましい。このようにLi元素を挿入する方法は特に限定されず、例えば電気化学的にLiイオンを挿入する方法や、米国特許第4,357,215号に記載されているように、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

【0105】また、柔軟で薄膜にしやすいという点では、導電性高分子が好ましい。導電性高分子の例としては、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレンフェン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレンフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。

【0106】本発明の電池の負極3に用いる負極活物質としては、前述のアルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料、金属酸化物や金属カルコゲナイドのようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位のものを用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような負極活物質の中では、リチウム金属あるいはリチウム/アルミニウム合金、リチウム/鉛合金、リチウム/アンチモン合金等のリチウム合金類が最も低酸化還元電位であるため特に好ましい。また炭素材料もリチウムイオンを吸蔵した場合、低酸化還元電位となり、しかも安定、安全であるという点で特に好ましい。リチウムイオンを吸蔵放出できる材料としては、酸化錫のような無機化合物、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、C60、C70等のフラーレン類等が挙げられる。

【0107】集電体4a、4bは電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げるこ

ができる。本発明の電池の製造方法の一例について説明する。

【0108】正極1、負極3を本発明の熱重合性組成物より得られた高分子固体電解質膜2を介してお互いに接触しないように集電体4a、4bを含む電池構成用構造体内に入れる。次に電解液を注入含浸させ、高分子固体電解質を含む電池が得られる。また、電解液の代わりに熱重合性組成物を注入した場合は、加熱により、重合性組成物を硬化させ完全に固体化することにより、電極と均一に密着した高分子固体電解質を含む電池が得られる。その後、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂5a、5bで封止する。

【0109】また、正極と負極間にセパレータを介在させ、お互いに接触しないよう組み立てた電極間に本発明の熱重合性組成物を注入含浸させた後、加熱により硬化させることで完全に固体化された電池が得られる。電解液もしくは熱重合性組成物を正極及び/または負極に含浸させ、どちらか一方の電極上に本発明の熱重合性組成物を均一な厚みとなるように塗布後、前述した方法で熱重合することにより、電極上に均一な厚みの高分子固体電解質層を形成する方法を採ってもよい。次いで、もう一方の電極を高分子固体電解質層に貼り合わせ、電池構成用構造体内に入れ、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止することにより目的の電池を得ることもできる。

【0110】[4] 電気二重層コンデンサ及びその製造方法

次に本発明の電気二重層コンデンサについて説明する。本発明によれば、本発明の前記高分子固体電解質を用いることにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、あるいは加工性、寿命、信頼性に優れた電気二重層コンデンサが提供される。

【0111】本発明の電気二重層コンデンサの一例の概略断面図を図2に示す。この例は、大きさ約1cm×1cm、厚み約0.5mmの薄型セルで、7a、7bは集電体であり、集電体の内側には一対の分極性電極6a、6bが配置されており、その間に高分子固体電解質膜8が配置されている。9は絶縁性樹脂封止剤、10はリード線である。分極性電極6a、6bは、炭素材料等の分極性材料からなる電極であれば良く、比表面積が大きければ特に制限はない。比表面積の大きいほど電気二重層の容量が大きくなり好ましい。例えば、ファースブラック、サーマルブラック（アセチレンブラックを含む）、チャンネルブラック等のカーボンブラック類や、椰子がら炭等の活性炭、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法で製造したいわゆる熱分解黒鉛、ポリアセン及びC60、C70を挙げることができる。

【0112】集電体7a、7bは電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結

体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。電気二重層コンデンサの形状としては、図2のようなシート型のほかに、コイン型、あるいは分極性電極、高分子固体電解質のシート状積層体を円筒状に捲回し、円筒管状のコンデンサ構成用構造体に入れ、封止して製造された円筒型等であっても良い。

【0113】本発明の電気二重層コンデンサに用いる電解質塩の種類は特に限定されるものではなく、電荷キャリアーとしたいイオンを含んだ化合物を用いればよいが、高分子固体電解質中での解離定数が大きく、分極性電極と電気二重層を形成しやすいイオンを含むことが望ましい。このような化合物としては、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NClO}_4$ 等の4級アンモニウム塩、 $\text{AgClO}_4$ 等の遷移金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 等の4級ホスホニウム塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{KI}$ 等のアルカリ金属塩、パラトルエンスルホン酸等の有機酸及びその塩、塩酸、硫酸等の無機酸等が挙げられる。この中で、出力電圧が高く取れ、解離定数が大きいという点から、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、アルカリ金属塩が好ましい。4級アンモニウム塩の中では、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NBF}_4$ のような、アンモニウムイオンの窒素上の置換基が異なっているものが、高分子固体電解質への溶解性あるいは解離定数が大きいという点から好ましい。

【0114】次に本発明の電気二重層コンデンサの製造方法の一例について説明する。2個の分極性電極6a、6bを本発明の熱重合性組成物より得られた高分子固体電解質膜8を介してお互いに接触しないように集電体7a、7bを含む電気二重層コンデンサ構成用構造体体内に入れる。次に電解液または重合性組成物を注入した後、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂9で封止することにより目的の電気二重層コンデンサを得ることができる。なお、熱重合性組成物を注入した場合には加熱により重合させることによって本発明の高分子固体電解質で完全に固体化された電気二重層コンデンサが得られる。

【0115】なお、前記電気二重層コンデンサ構成用構造体あるいは前記支持体はSUS等の金属、ポリプロピレン、アルミラミネート熱融着樹脂、ポリイミド、エチレンビニルアルコール共重合体、あるいは導電性あるいは絶縁性ガラス等のセラミックス材料であればよいが、特にこれらの材料に限定されるものではなく、また、その形状は、筒状、箱状、シート状その他いかなる形状でもよい。

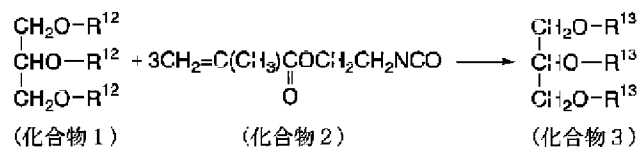
【0116】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示しさら

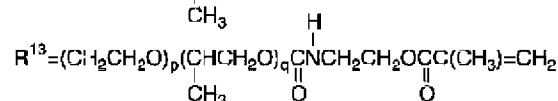
に具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

【0117】実施例1：熱重合性化合物（化合物3）の合成

下記の反応式にしたがい、グリセリンエステルである化



但し、 $\text{R}^{12}=(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p(\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$



【0119】すなわち、化合物1（KOH価34.0mg/g、 $p/q=7/3$ ）（50.0g）と低水分のジメチルカーボネート（20g）の混合物を、80℃、真空度3mmHgで減圧共沸させ、ジメチルカーボネートと共に水を留去して、低水分の化合物1（50g）を得た。カールフィッシャー法により化合物1の水分を測定したところ、30ppmであった。次にこの低水分の化合物1（50g）及び化合物2（4.6g）を窒素雰囲気中でよく精製したテトラヒドロフラン（THF）（100mL）に溶解した後、ジブチルチンジラウレート（0.44g）を添加した。その後、15℃で約25時間反応させることにより、無色の粘稠液体を得た。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ から化合物1と化合物2が1対3で反応し、赤外吸収スペクトルからイソシアネート基の吸収が消失しウレタン結合が生成し、化合物3が生成していることがわかった。

【0120】実施例2：熱重合性組成物の調製

化合物3（1.0g）とのジエチルカーボネート（DEC）（5.0g）、エチレンカーボネート（EC）（2.0g）、 $\text{LiPF}_6$ （1.00g）、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン（重合抑制剤、商品名：ノフマーMSD、日本油脂（株）製）（1.8mg）、及び熱重合開始剤としてモーヘキシルパーオキシビバレート（商品名：パーヘキシルPV、日本油脂（株）製）（1.8mg）をアルゴン雰囲気中でよく混合し、高分子固体電解質用重合性組成物を得た。

【0121】この組成物をアルゴン雰囲気下、フッ化カルシウム板（直径2mm、1mm厚）2枚の間に挟み込み、赤外吸収スペクトル測定用セルを作製した。この際、クリアランスを確保するために、5μm厚のポリイミドフィルムの型枠を用いた。次に、このセルを温度調製付きホットステージ（メトラー社製、ホットステージFPS2型）にセットし、FT-IR装置（日本分光（株）製、バロアー3型）を用いて、セルを加熱しながら

化合物1とイソシアネート基を有するメタクリレートである化合物2とを反応させ、以下の手順により、熱重合性化合物（化合物3）を得た。

【0118】

【化30】

赤外吸収スペクトルを測定し、1630 $\text{cm}^{-1}$ 付近の不飽和結合に相当するピーク面積から、残存二重結合の定量を行った。その結果、60℃で60分加熱後に、残存二重結合は定量限界の0.1%以下となった。この組成物（1g）を調製後、アルゴン雰囲気下、25℃で放置したところ、15時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0122】実施例3：高分子固体電解質膜Aの調製  
化合物3（1.0g）とプロピレンカーボネート（PC）（0.8g）、EC（2.2g）、 $\text{LiPF}_6$ （0.45g）、重合抑制剤ノフマーMSD（2.5mg）、及び熱重合開始剤としてモーヘキシルパーオキシビバレート（商品名：パーヘキシルPV、日本油脂（株）製）（2.3mg）をアルゴン雰囲気中でよく混合し、高分子固体電解質用重合性組成物を得た。次に調製した高分子固体電解質用重合性組成物にアルゴン雰囲気下、無機微粒子としてアルミニウムオキシサイドC（日本アエロジル（株）製、二次粒子平均粒径約0.2μm、比表面積約100 $\text{m}^2/\text{g}$ ）（0.20g）を添加し、5分間攪拌混合することにより、乳白色の無機微粒子入り高分子固体電解質用重合性組成物Aを得た。

【0123】組成物Aをアルゴン雰囲気下、ポリプロピレン（PP）フィルム上に30μm厚に塗布した後さらにPPフィルムを被せ、このPPフィルム一對をさらに1.1mm厚のガラス板2枚間に挟み込んだ。次にこのガラス板組を60℃で60分加熱した後、ガラス板とPPフィルムを剥離したところ、高分子固体電解質膜Aが約30μmの薄い白濁色の目立膜として得られた。このフィルムの25℃、-10℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 $3.5 \times 10^{-3}$ 、 $0.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、組成物A（1g）を調製後、アルゴン雰囲気下25℃で放置したところ、10時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。



【0124】実施例4：高分子固体電解質膜Bの調製  
化合物3 (1.0g) とDEC (1.5g)、EC (1.5g)、 $\text{LiPF}_6$  (0.45g)、重合抑制剤ノフマーMSD (0.9mg)、及び熱重合開始剤としてビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(商品名：パーロイルTCP、日本油脂(株)製) (9mg) をアルゴン雰囲気中でよく混合し、高分子固体電解質用重合性組成物を得た。次に調製した高分子固体電解質用重合性組成物にアルゴン雰囲気下、無機微粒子としてアルミニウムオキサライドC (日本アエロジル(株)製、二次粒子平均粒径約 $0.2\mu\text{m}$ 、比表面積約 $100\text{m}^2/\text{g}$ ) (0.20g) を添加し、5分間攪拌混合することにより、乳白色の無機微粒子入り高分子固体電解質用重合性組成物Bを得た。

【0125】組成物Bを実施例3と同様の方法で $60^\circ\text{C}$ で60分加熱硬化させ、高分子固体電解質膜Bを約 $30\mu\text{m}$ の薄い白濁色の自立膜として得た。このフィルムの $25^\circ\text{C}$ 、 $-10^\circ\text{C}$ でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 $3.2 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、組成物A (1g) を調製後、アルゴン雰囲気下 $25^\circ\text{C}$ で放置したところ、12時間後に粘性が急上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0126】実施例5：高分子固体電解質膜Cの製造  
化合物3 (1.0g) とDEC (7.0g)、EC (3.0g)、 $\text{LiPF}_6$  (1.5g)、重合抑制剤ノフマーMSD (2.5mg)、及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(熱重合開始剤、商品名：パーオクタO、日本油脂(株)製) (25mg) をアルゴン雰囲気中でよく混合し、高分子固体電解質用重合性組成物Cを得た。

【0127】組成物Cを実施例3と同様の方法で $60^\circ\text{C}$ で120分加熱硬化させ、 $100\mu\text{m}$ の透明な高分子固体電解質膜Cを得た。このフィルムの $25^\circ\text{C}$ 、 $-10^\circ\text{C}$ でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 $5.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、組成物C (1g) を調製後、アルゴン雰囲気下 $25^\circ\text{C}$ で放置したところ、24時間後に粘性が急上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0128】比較例1：高分子固体電解質膜C'の製造  
重合抑制剤ノフマーMSDを用いない以外は実施例5と同様にして高分子固体電解質用重合性組成物C'を得た。この組成物C'を、実施例3と同様の方法で $60^\circ\text{C}$ で120分加熱硬化させて、 $100\mu\text{m}$ の透明な高分子固体電解質膜C'を得た。このフィルムの $25^\circ\text{C}$ 、 $-10^\circ\text{C}$ でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 $5.1 \times 10^{-3}$ 、 $1.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、組成物C' (1g) を調製後、アルゴン雰囲気下 $25^\circ\text{C}$ で放置したところ、1時間後に粘性が急上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0129】実施例6：コバルト酸リチウム正極の製造  
 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_3$  (11g) と $\text{Co}_3\text{O}_4$  (24g) を良く混合し、酸素雰囲気下、 $800^\circ\text{C}$ で24時間加熱後、粉碎することにより $\text{LiCoO}_2$ 粉末を得た。この $\text{LiCoO}_2$ 粉末とアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを重量比8:1:1で混合し、さらに過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約 $50\mu\text{m}$ のアルミ箔上に、約 $75\mu\text{m}$ の厚さになるように塗布加圧成形し、コバルト酸リチウム正極シートを得た。このシートを $36\text{mm}$ 角に切断し、電池用の正極とした。

【0130】実施例7：黒鉛負極の製造  
大阪ガス(株)製MCMB黒鉛、昭和電工(株)製気相法黒鉛繊維(平均繊維径： $0.3\mu\text{m}$ 、平均繊維長： $2.0\mu\text{m}$ 、 $2,700^\circ\text{C}$ 熱処理品)、ポリフッ化ビニリデンの重量比8.6:0.4:1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約 $100\mu\text{m}$ の銅箔上に約 $85\mu\text{m}$ の厚さに塗布加圧成形し、黒鉛負極シートを得た。このシートを $40\text{mm}$ 角に切断し、電池用の負極とした。

【0131】実施例8：全固体Liイオン二次電池の製造

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例7で製造したシート状の黒鉛負極電極( $40\text{mm}$ 角)を実施例5で調製した重合性組成物C中に静置し含浸させた後、負極上の余分な組成物Cをキムワイプ(商品名)で拭き取った。この負極上に実施例4で調製した重合性組成物Bを1ミルのアプリケータを用いて $25\mu\text{m}$ に塗布した。この塗布物の上にPPフィルム、さらに $0.7\text{mm}$ 厚のガラス板を被せて、これを温度調整器付きホットプレート上で $60^\circ\text{C}$ で30分加熱して、負極上に高分子固体電解質層を形成させた。

【0132】次いで、PPフィルムとガラス板を剥がし、この複合負極に実施例5で調製した組成物Cをあらかじめ含浸させた実施例6で製造したコバルト酸リチウム正極を貼り合わせた。これをPP/A1/PET3層ラミネートで作製した袋(外装体)に入れ、両面から $1.1\text{mm}$ 厚のガラス板を用いて加圧しながら $60^\circ\text{C}$ で120分加熱し、電極間に高分子固体電解質が複合された電池を得た。

【0133】この電池を、 $25^\circ\text{C}$ 及び $-10^\circ\text{C}$ で、作動電圧 $2.75 \sim 4.1\text{V}$ 、電流 $7\text{mA}$ で充放電したところ、最大放電容量は $30.0\text{mAh}$ 及び $24.3\text{mAh}$ であった。その際の充放電クーロン効率はほぼ $100\%$ で、未硬化物や開始剤分解物由来の反応電流は観測されなかった。また、 $25^\circ\text{C}$ で作動電圧 $2.75 \sim 4.1\text{V}$ 、充電 $7\text{mA}$ 、放電 $35\text{mA}$ で充放電を繰り返したところ、最大放電容量は $28.5\text{mAh}$ で、300サイクルを超えても容量の極端な低下は見られず、初期容量の $70\%$ 以上であった。

【0134】実施例9：全固体Liイオン二次電池の製

造

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例7で製造したシート状の黒鉛負極電極及び実施例6で製造したシート状のコバルト酸リチウム正極及び4.2mm角のポリオレフィンマイクロポラスフィルムを実施例5で調製した重合性組成物C中に静置し含浸させた後、この正極と負極を、ポラスフィルムを介在させて貼り合わせた。この際、ポラスフィルムが正負極のエッジ(4辺)からそれぞれ若干はみ出すよう貼り合わせた。これをPP/A1/PET3層ラミネートで作製した袋(外装体)に入れ、両面から1.1mm厚のガラス板を用いて加圧しながら60℃で120分加熱し、電極間に高分子固体電解質が複合された全固体電池を得た。

【0135】この電池を、25℃及び-10℃で、作動電圧2.75~4.1V、電流7mAで充放電したところ、最大放電容量は29.5mAh及び24.8mAhであった。その際の充放電クーロン効率はほぼ100%で、未硬化物や開始剤分解物由来の反応電流は観測されなかった。また、25℃で作動電圧2.75~4.1V、充電7mA、放電35mAで充放電を繰り返したところ、最大放電容量は28.0mAhで、300サイクルを越えても容量の極端な低下は見られず、初期容量の80%以上であった。

【0136】実施例10：全固体Liイオン二次電池の製造

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例7で製造したシート状の黒鉛負極電極及び実施例6で製造したシート状のコバルト酸リチウム正極を実施例5で調製した重合性組成物C中に静置し含浸させた後、この正極と負極を、実施例3で製造した高分子固体電解質A(4.2mm角にカット)を介在させて貼り合わせた。この際、高分子固体電解質膜Aが正負極のエッジ(4辺)からそれぞれ若干はみ出すよう貼り合わせた。これをPP/A1/PET3層ラミネートで作製した袋(外装体)に入れ、両面から1.1mm厚のガラス板を用いて加圧しながら60℃で120分加熱し、電極間に高分子固体電解質膜が複合された全固体電池を得た。

【0137】この電池を、25℃及び-10℃で、作動電圧2.75~4.1V、電流7mAで充放電したところ、最大放電容量は30.0mAh及び23.8mAhであった。その際の充放電クーロン効率はほぼ100%で、未硬化物や

開始剤分解物由来の反応電流は観測されなかった。また、25℃で作動電圧2.75~4.1V、充電7mA、放電35mAで充放電を繰り返したところ、最大放電容量は27.9mAhで、300サイクルを越えても容量の極端な低下は見られず、初期容量の75%以上であった。

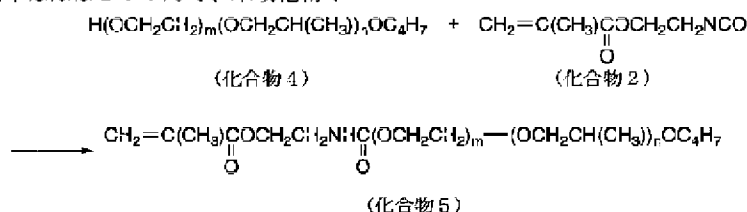
【0138】実施例11：Liイオン二次電池の製造  
アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例7で製造したシート状の黒鉛負極電極(40mm角)を、1モルのLiPF<sub>6</sub>塩を含むエチルメチルカーボネート(EMC)とECの混合(7:3容積比)電解液に静置し含浸させた後、負極上の余分な電解液をキムワイプ(商品名)で拭き取った。この負極上に実施例4で調製した重合性組成物Bを1ミルのアプリケーションタを用いて25μmに塗布した。この塗布物の上にPPフィルム、さらに0.7mm厚のガラス板を被せて、これを温度調製器付きホットプレート上で60℃で30分加熱して、負極上に高分子固体電解質層を形成させた。

【0139】次いで、PPフィルムとガラス板を剥がし、この複合負極に実施例5で調製した組成物Cをあらかじめ含浸させた実施例6で製造したコバルト酸リチウム正極を貼り合わせた。これをPP/A1/PET3層ラミネートで作製した袋(外装体)に入れ、両面から1.1mm厚のガラス板を用いて加圧しながら60℃で120分加熱し、電極間に高分子固体電解質が複合された電池を得た。この電池を、25℃及び-10℃で、作動電圧2.75~4.1V、電流7mAで充放電したところ、最大放電容量は30.0mAh及び23.8mAhであった。その際の充放電クーロン効率はほぼ100%で、未硬化物や開始剤分解物由来の反応電流は観測されなかった。また、25℃で作動電圧2.75~4.1V、充電7mA、放電35mAで充放電を繰り返したところ、最大放電容量は27.9mAhで、300サイクルを越えても容量の極端な低下は見られず、初期容量の75%以上であった。

【0140】実施例12：熱重合性化合物(化合物5)の合成

下記の反応式にしたがい、ポリエーテルモノオールである化合物4と化合物2とを反応させ、以下の手順により熱重合性化合物(化合物5)を得た。

【化31】



【0141】化合物4(平均分子量550、m/n=7/3)(57.0g)と低水分のジメチルカーボネート(20g)の混合物を、80℃、真空度3mmHgで減圧共沸させ、ジメチルカーボネートと共に水を留去して、低

水分の化合物4(55g)を得た。カールフィッシャー法により化合物4の水分を測定したところ35ppmであった。次にこの低水分の化合物4(55.0g)及び化合物2(15.5g)を窒素雰囲気中でよく精製したTHF

(100ml)に溶解した後、ジブチルチンジラウレート(0.66g)を添加した。その後15℃で約25時間反応させることにより、無色の粘稠液体を得た。<sup>1</sup>H-NMR、C-NMRから化合物1と化合物2が1対1で反応し、赤外吸収スペクトルからイソシアナート基の吸収が消失しウレタン結合が生成し、化合物5が生成していることがわかった。

【0142】実施例13：高分子固体電解質膜Dの調製  
化合物3(1.0g)とPC(3.0g)、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート(TEMABF<sub>4</sub>)(1.0g)、重合抑制剤ノフマーMSD(2.5mg)、及び熱重合開始剤としてパーオクタO(日本油脂(株)製)(2.5mg)をアルゴン雰囲気中でよく混合して高分子固体電解質用重合性組成物を得た。次に調製した高分子固体電解質用重合性組成物にアルゴン雰囲気下、無機微粒子としてアルミニウムオキサイドC(日本アエロジル(株)製、二次粒子平均粒径約0.2μm、比表面積約100m<sup>2</sup>/g)(0.20g)を添加し、5分間攪拌混合することにより、乳白色の無機微粒子入り高分子固体電解質用重合性組成物Dを得た。

【0143】組成物Dをアルゴン雰囲気下、ポリプロピレン(PP)フィルム上に30μm厚に塗布した後、さらにPPフィルムを被せ、このPPフィルム一對をさらに1.1mm厚のガラス板2枚間に挟み込んだ。次にこのガラス板組を60℃で60分加熱した後、ガラス板とPPフィルムを剥離したところ、高分子固体電解質膜Dが約30μmの薄い白濁色の自立膜として得られた。このフィルムの25℃、-10℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ7.3×10<sup>-3</sup>及び3.2×10<sup>-3</sup>S/cmであった。また、組成物D(1g)を調製後、アルゴン雰囲気下25℃で放置したところ、12時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0144】実施例14：高分子固体電解質膜Eの製造  
化合物3(0.2g)、化合物5(0.8g)とPC(7.0g)、EC(3.0g)、TEMABF<sub>4</sub>(2.4g)、重合抑制剤ノフマーMSD(1.8mg)、及び熱重合開始剤パーヘキシルPV(日本油脂(株)製)(1.8mg)をアルゴン雰囲気中でよく混合し、高分子固体電解質用重合性組成物Eを得た。組成物Eを、実施例13と同様の

方法で60℃で120分加熱硬化させ、100μmの高分子固体電解質膜Eを得た。このフィルムの25℃、-10℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、10.0×10<sup>-3</sup>及び5.8×10<sup>-3</sup>S/cmであった。また、組成物E(1g)を調製後、アルゴン雰囲気下25℃で放置したところ、15時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

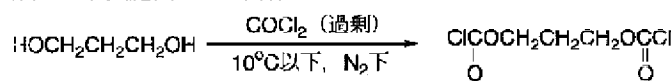
【0145】実施例15：活性炭電極の製造  
フェノール樹脂焼成品の水蒸気賦活活性炭(比表面積2010m<sup>2</sup>/g、平均粒径8μm、細孔容積0.7cc/g)、昭和電工(株)製気相法黒鉛繊維(平均繊維径：0.3μm、平均繊維長：2.0μm、2700℃熱処理品)、ポリブツ化ビニリデンの重量比8.6:0.4:1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約25μmのアルミ箔上に約150μmの厚さに塗布加圧成形し、活性炭電極シートを得た。このシートを10mm角に切断し、100℃で10時間真空乾燥し、電気二重層コンデンサ用活性炭電極(14.0mg)を得た。

【0146】実施例16：全固体電気二重層コンデンサの製造

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例15で製造した活性炭電極(14.0mg、10mm角)に実施例14で調製した組成物Eを含浸した電極を2個用意した。次に、実施例13で製造した高分子固体電解質膜Eを介在させて前記2枚の電極を貼り合わせた。さらに電極リード線を接合したA1箔集電体(厚み50μm、大きさ1cm×1cm)を貼り合わせ、コンデンサ端部をエポキシ樹脂で封止後、60℃で120分加熱することにより、図2に示すような電気二重層コンデンサを製造した。このコンデンサを、25℃、-10℃で作動電圧0~2.5V、電流0.2mAで充放電を行なったところ、最大容量はそれぞれ430mF及び322mFであった。また、25℃、1.0mAで充放電を行なったところ、最大容量は408mFで、その後100回充放電を繰り返してもほとんど容量に変化はなかった。

【0147】実施例17：化合物6の合成

【化32】

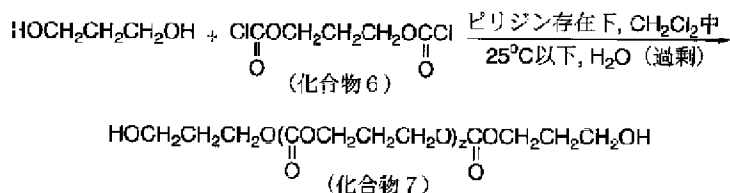


(化合物6)

上式に従い、常法で1,3-プロパンジオールに窒素下、10℃以下で過剰のホスゲンガスを吹き込み、約5時間反応させ、化合物6を合成した。同定はGC-MSで行なった。

【0148】実施例18：化合物6のオリゴマー化(化合物7の合成)

【化33】



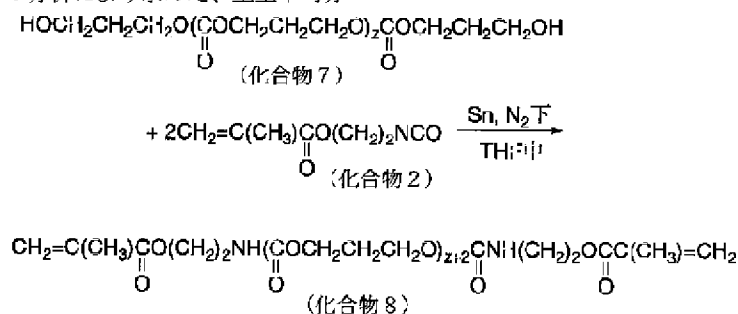
上式に従い、常法で実施例17で合成した化合物6と1, 3-アロパンジオールとを、ビリジン存在下、25℃以下、ジクロロメタン中で約6時間反応させた後、過剰の水を加え、残クロロホルメート末端を水酸化し、両末端に水酸基を有するオリゴカーボネート（化合物7）を合成した。GPC分析により求めた、重量平均分

子量（Mw）、平均繰り返し数zは以下の通りであった。

Mw：～約1200、z：～約10。

【0149】実施例19：重合性化合物8の合成。

【化34】



【0150】化合物7（平均分子量1200）（60.0g）及び化合物2（15.5g）を窒素雰囲気中でよく精製したTHF（200ml）に溶解した後、ジブチルチンジラウレート（0.44g）を添加した。その後、25℃で約15時間反応させることにより、無色生成物を得た。その<sup>1</sup>H-NMR、IR及び元素分析の結果から、化合物7と化合物2は1対2で反応し、化合物2のイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成しており、化合物8が生成していることがわかった。

【0151】実施例20：高分子固体電解質膜Fの製造  
重合性化合物8（1.0g）とDEC（7.0g）、EC（3.0g）、LiPF<sub>6</sub>（1.5g）、重合抑制剤ノフマーMSD（15mg）、及び熱重合開始剤パーヘキシルPV（日本油脂（株）製）（25mg）をアルゴン雰囲気中でよく混合し、高分子固体電解質用重合性組成物Fを得た。この組成物Fを、実施例3と同様の方法で60℃で120分加熱硬化させ、約100μmの高分子固体電解質膜Fを得た。このフィルムの25℃、-10℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、5.3×10<sup>-3</sup>及び2.0×10<sup>-3</sup>S/cmであった。また、組成物F（1g）を調製後、アルゴン雰囲気下25℃で放置したところ、30時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0152】比較例2：高分子固体電解質膜F'の製造  
重合抑制剤ノフマーMSDを用いない以外は実施例20と同様にして高分子固体電解質用重合性組成物F'を得た。この組成物F'を、実施例3と同様の方法で60℃で120分加熱硬化させ、100μmの透明な高分子固体電解質膜F'を得た。このフィルムの25℃、-10

℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、5.1×10<sup>-3</sup>及び1.6×10<sup>-3</sup>S/cmであった。また、組成物F'（1g）を調製後、アルゴン雰囲気下25℃で放置したところ、30分後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0153】実施例21：全固体Liイオン二次電池の製造

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例7で製造したシート状の黒鉛負極電極及び実施例6で製造したシート状のコバルト酸リチウム正極及び38mm角のポリオレフィンマイクロポラスフィルムを実施例20で調製した重合性組成物F中に静置し含浸させた後、この正極と負極を、ポラスフィルムを介在させて貼り合わせた。この際、ポラスフィルムが正極のエッジ（4辺）からそれぞれ若干はみ出すよう貼り合わせた。これをPP/A1/PET3層ラミネートで作製した袋（外装体）に入れ、両面から1.1mm厚のガラス板を用いて加圧しながら60℃にて2時間加熱し、電極間に高分子固体電解質が複合された電池を得た。

【0154】この電池を、25℃及び-10℃で、作動電圧2.75～4.1V、電流7mAで充放電したところ、最大放電容量は32mAh及び28mAhであった。その際、充放電時の電流をモニターしたところ、充放電電流以外に、未硬化物や開始剤分解物由来の反応電流は観測されなかった。また、25℃で作動電圧2.75～4.1V、充電7mA、放電35mAで充放電を繰り返したところ、最大放電容量は31mAhで、300サイクルを越えても容量の極端な低下は見られず、初期容量の85%以上であった。

## 【0155】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質用熱重合性組成物は、電流特性やサイクル特性など電気化学的に安定性が高く、重合開始能の高い熱重合性開始剤及び重合性の非常に良好な特定の重合性化合物を用い、さらに重合抑止効果の高い重合抑制剤を用いることにより、電池や電気二重層コンデンサの安定性に悪影響を及ぼさない硬化性、保存安定性の優れた熱重合性組成物である。本発明の高分子固体電解質は、上記保存安定性に優れた熱重合性組成物から容易に得られる架橋及び／または側鎖基を有する高分子及び電解質を含む高イオン伝導性で残存二重結合や残存副生成物が少ない安定性の良好な高分子固体電解質である。

【0156】本発明の電池は、上記高分子固体電解質を用いることにより薄膜化が容易であり、さらに正極、負極及び／またはセパレータの各要素と簡便に複合化でき、高容量及び高電流で作動でき、高寿命で信頼性に優れる。また、本発明の電池は、全固体型として高容量及び高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性と信頼性に優れた電池であり、ポータブル機器用主電源、バックアップ電源をはじめとする電気製品用電源、電気自動車用、ロードレベリング用大型電源として使用可能である。また、薄膜化が容易にできるので、身分証明書用カード等のペーパー電池としても使用できる。

【0157】本発明の電気二重層コンデンサは上記高分子

固体電解質を用いたことにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性が良好で、高寿命で信頼性に優れる。さらに、本発明の電気二重層コンデンサは、従来の全固体型コンデンサと比較して、高電圧、高容量、高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性、信頼性に優れた全固体電気二重層コンデンサである。このため、バックアップ電源だけでなく、小型電池との併用で、各種電気製品用電源として使用可能である。また、薄膜化等の加工性に優れており、従来の固体型電気二重層コンデンサ以外の用途にも利用できる。

## 【図面の簡単な説明】

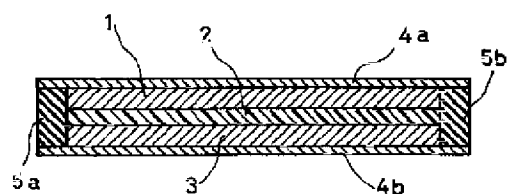
【図1】 本発明による電池の一態様を示す薄型固体電池の模式的断面図である。

【図2】 本発明による固体電気二重層コンデンサの一態様を示す模式的断面図である。

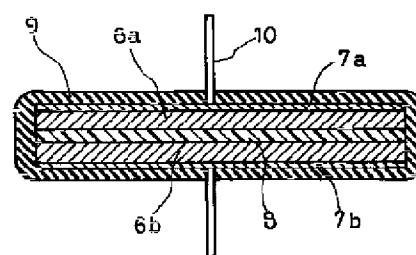
## 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 高分子固体電解質
- 3 負極
- 4a、4b 集電体
- 5a、5b 絶縁性樹脂封止剤
- 6a、6b 分極性電極
- 7a、7b 集電体
- 8 高分子固体電解質
- 9 絶縁性樹脂封止剤
- 10 リード線

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

H 0 1 B 1/06

H 0 1 B 1/06

A 5 H 0 2 9

H 0 1 G 9/025

H 0 1 M 6/18

E

H 0 1 M 6/18

10/40

B

10/40

H 0 1 G 9/00

3 0 1 G

F ターム(参考) 4J002 BG071 BG081 CG011 CH051  
CK021 DD036 DD086 DE147  
DE196 DG036 DH006 DJ017  
DK006 EN136 EV256 EY016  
GQ00 HA05  
4J011 HA03 PA06 PA07 PA09 PA14  
PA16 PA45 PA46 PA48 PB27  
PC02 PC08  
4J100 AB02Q AB03Q AE04Q AL03Q  
AL08P AL66P AL67P AM15Q  
AM21Q AN02Q BA02P BA04P  
BA08P BA13Q BA14Q BA22P  
BA29Q BA34P BA38Q BB18P  
BC79Q CA01 CA04 FA02  
FA03 FA06 FA19 JA43  
5G301 CA16 CA17 CA30 CD01  
5H024 AA02 BB01 BB08 CC04 DD01  
DD03 DD11 EE09 FF15 FF23  
5H029 AJ02 AJ05 AJ14 AK03 AL07  
AM03 AM04 AM07 AM16 BJ04  
CJ02 CJ13 EJ12